



TITLE:

環状ホルマールのカチオン触媒固相重合に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

小林, 英一

CITATION:

小林, 英一. 環状ホルマールのカチオン触媒固相重合に関する研究. 京都大学, 1972, 工学博士

ISSUE DATE:

1972-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213872>

RIGHT:

氏 名	小 林 英 一 こ ばやし えい いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 492 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	環状ホルマールのカチオン触媒固相重合に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 岡 村 誠 三 教 授 東 村 敏 延 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、トリオキサンとテトラオキサンのカチオン触媒による固相重合について、次の6項目の問題を明らかにする目的で研究が行なわれた。

1) 固相重合におよぼす結晶内のモノマー分子の運動性の影響, 2) 固相重合におよぼす結晶内のモノマー分子の配列の影響, 3) 固相重合における対アニオンの挙動, 4) 配向性ポリマーの生成機構, 5) 固相重合物の分子量分布と重合機構, 6) カチオン触媒による高重合体生成の可能性。

第1編は緒言であって研究の目的を述べている。

第2編では、まず、トリオキサンのカチオン触媒による固相重合の可能性と特徴を明らかにしている。

まず第1章では、触媒としてフッ化ホウ素エーテル錯体を使用し、*n*-ヘキサンを分散媒とするカチオン触媒による固相重合を行なった。生成ポリマーの分子量からみると、トリオキサンの結晶の表面は分子量の極めて大きいポリマーの生成に適している。トリオキサンの分子の運動性を高めると、生成ポリマーの分子量が著しく大きくなるという特異な現象も認められた。

第2章では触媒の種類により固相重合がどのように影響されるかを検討し、触媒として四塩化スズを使用した。四塩化スズ-トリクロル酢酸または四塩化スズ-水触媒による固相重合の特徴は、フッ化ホウ素エーテル錯体によるそれとほぼ一致することが明らかになった。

しかし、重合の見掛けの活性化エネルギーと生成ポリマーの分子量ならびに配向度は、触媒の種類によって異なり、触媒による固相重合では触媒の性質が重要な役割を示すことが推定された。

第3章では、触媒固相重合におよぼす分散媒および結晶の状態の影響が検討された。分散媒は生成ポリマーの分子量を増加させ、また、モノマー結晶内の分子の配列に乱れが多くなると、分子量の大きいポリマーが生成されにくくなることがわかった。

第4章では、トリオキサンのカチオン触媒による固相重合物の分子量分布を調べた。結晶表面で分子量の極めて大きいポリマーが生成されるが、結晶内部では分子量の比較的小さいポリマーが生成されること

が明らかになった。また、結晶表面で生成された分子量の大きいポリマーは、重合の進行にともない分解されることもわかった。この二つの原因によって、カチオン触媒による固相重合で得られたポリマーの分子量は、重合の進行にともなって低下する。

次に第3編では、カチオン触媒による固相重合を規制する諸因子を明確にするために、トリオキサンとはモノマーの結晶系の異なるテトラオキサンのカチオン触媒による固相重合を試みている。

まず第5章では、テトラオキサンのフッ化ホウ素エーテル錯体による固相重合を種々の分散媒を使用して行なった。テトラオキサンでは、結晶表面で分子量の大きいポリマーは生成されにくい、重合温度を上昇させるなどモノマー分子の運動性を高めると、生成ポリマーの分子量が大きくなることがわかった。

第6章では、テトラオキサンのカチオン触媒による固相重合の初期において、分子量の小さいポリマーが生成される理由を明らかにする目的で、フッ化ホウ素を触媒として分散媒なしに固相重合を行なった。結晶表面では分子量の小さいポリマーが生成されるが、結晶のやや内部では分子量の大きいポリマーが生成され、結晶のさらに内部では分子量のあまり大きくないポリマーが生成されることが確かめられた。

第7章では、テトラオキサンおよびトリオキサンのカチオン触媒による固相重合で得たポリマーをX線回折により追跡した結果が述べられている。カチオン触媒による固相重合では、トリオキサンは高度に配向したポリマーを生成するにもかかわらず、テトラオキサンでは配向度の悪いポリマーが生成した。

第4編では、ポリオキシメチレンのp-クロルフェノール溶液の調製条件および溶液粘度の測定方法を検討し、再現性の良い粘度数を求めることを試みた。またこのポリマー溶液を攪拌すると高分子量領域のポリマーから順次析出してくることが認められた。

まず第8章では、ポリオキシメチレンの溶液粘度を測定する最適条件を求めることを試み、ポリオキシメチレンのp-クロルフェノール溶液の調製条件として、ポリマーを溶解する場合の溶解温度、溶解時間および α -ピネン（安定剤）の量などが検討された。

第9章では、ポリオキシメチレンのクロルフェノール溶液の攪拌に対する安定性および攪拌による分別の可能性について検討を試みた。このポリマー溶液を75°C以下の温度で攪拌すると、分子量の大きいポリマーから順次析出することが明らかになった。

この攪拌法で、トリオキサンのカチオン触媒による溶液重合物および固相重合物の分子量分別を行なった。その結果、溶液重合物に比して固相重合物の分子量分布はかなり広いことがわかった。

第10章では、トリオキサンの線による後効果固相重合で得たポリオキシメチレンのp-クロルフェノール溶液を、前章の方法で分別を行ない、分子量分布を検討した。r線による固相重合物の分子量分布は非常に広く、また、高分子量領域と低分子量領域に分布の山があることなどがわかった。

論文審査の結果の要旨

トリオキサンとテトラオキサンのカチオン触媒による固相重合について、本論文でほぼ明らかにすることができた事項は次のようである。

I 結晶内の分子の配列および運動性が固相重合におよぼす影響。 トリオキサンのカチオン触媒による固相重合では、結晶表面で分子量の大きいポリマーが生成するが、結晶内部では分子量の小さいポリマ

ーが生成する。他方、テトラオキサンでは、結晶表面で分子量の比較的小さいポリマーが生成し、重合の進行にともなって分子量が増加することが認められた。このような相異の1つの理由として生成ポリマーは共に六方晶系であるが、モノマーのトリオキサンは六方晶系、テトラオキサンは単斜晶系であり、結晶表面の状態も異なっているためであると推定した。

また、重合温度が高くなるとトリオキサンもテトラオキサンも共に生成ポリマーの分子量は大きくなった。これは、モノマー分子の運動性が高くなると生長反応が起きやすくなることを示すものと解釈した。

II 触媒の種類が固相重合におよぼす影響。 フッ化ホウ素エーテル錯体と四塩化スズを比較してみると、前者を触媒とする固相重合の速度は後者のそれよりも大きく、溶液重合の場合の速度とは逆の関係が認められた。また、生成ポリマーの分子量も触媒によって異なることが認められた。なお固相重合の見掛けの活性化エネルギーもフッ化ホウ素エーテル錯体と四塩化スズでは著しく相異することがわかった。

III 固相重合で得たポリマーの配向機構。 カチオン触媒による固相重合ではトリオキサンからは配向性の高いポリマーが生成されるのにもかかわらず、テトラオキサンからは配向性の低いポリマーが生成されるにすぎないことがわかった。またテトラオキサンのカチオン触媒による固相重合では、重合温度 70~80°C で最も配向性の高いポリマーが得られ、これ以上の温度では逆に配向性が低下した。これらの結果を放射線による固相重合と比較して重合の際の配向機構を考察した。

IV 分子量分布と固相重合の機構。 トリオキサンのカチオン触媒による固相重合物と溶液重合物および放射線による固相重合物について分子量分布と重合条件との関係を検討し、溶液重合で得たポリマーの分子量分布の幅が最も狭く、固相重合で得たポリマーの分子量分布の幅は何れも非常に広いことが認められた。トリオキサンのカチオン触媒による固相重合では、モノマーの結晶表面で分子量の大きいポリマーが生成されることが確認された。テトラオキサンのカチオン触媒による固相重合では、トリオキサンとは逆に、結晶表面で分子量の比較的小さいポリマーが生成し、重合の進行にともなって分子量が増加することが明らかになった。

V 固相重合における分散媒の影響。 トリオキサンのカチオン触媒による固相重合で適当な分散媒、例えば n-ヘキサンに少量のベンゼンなどを混合した分散媒を使用すると、n-ヘキサンのみを分散媒とする場合よりもさらに分子量の大きいポリマーが生成した。しかし、テトラオキサンの場合には、結晶表面で分子量の小さいポリマーが生成されるので、n-ヘプタンにベンゼンなどを混合した分散媒を使用するとかえって生成ポリマーの分子量は小さくなった。

VI ポリオキシメチレンの分別。 ポリオキシメチレンの p-クロルフェノール溶液を攪拌すると溶液から繊維状にポリマーが析出してくることがわかり、さらに分子量の大きいポリマーから順次析出してくるので、ポリオキシメチレンの分別が可能であることがわかった。この分別法でトリオキサンのカチオン触媒による固相重合物、溶液重合物、放射線による固相重合物およびテトラオキサンのカチオン触媒による固相重合物の分別を行ない、それぞれの分子量分布を明らかにした。

これを要するにここではトリオキサンおよびテトラオキサンのカチオン触媒による固相重合の特徴と、触媒による固相重合を規制する種々の因子を定性的ではあるがかなり明確にすることができた。この結果は室温以上の重合温度で分子量のかなり大きいポリオキシメチレンを容易に合成できる1つの新しい重合

方法を明らかにし得たもので工業的にも学術上にも貢献するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。